

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-090512

(43)Date of publication of application : 10.04.1998

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G08K 5/56
G09C 3/00
G09D 5/00
G02B 5/00
G03F 7/004

(21)Application number : 08-263751

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1996

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO
SEGA SHUNSUKE
ITO KYOKO

(54) COMPOSITION FOR NONCONDUCTIVE LIGHT SHIELDING LAYER, NONCONDUCTIVE
LIGHT SHIELDING LAYER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compsn. for a nonconductive light shielding layer which is stable over a long period, has excellent light shielding capability and black color degree and is suitable for manufacture of the nonconductive light shielding layer and the nonconductive light shielding layer and color filters manufactured by using the compsn.

SOLUTION: This compsn. for the nonconductive light shielding layer consists essentially of an alkaline-soluble binder, a photopolymerizable monomer, additives, a photopolymn. initiator, pigments and a solvent. In such a case, the at least part of the additives have the structure of $R_n-M-(OR')_m-n$ (where M is a transition metal compd. element, R is a phenyl group and/or 1 to 5C alkyl group, R' is 1 to 5C alkyl group, (m) is the valence of the transition metal compd. (n) is 1, 2 and 3). The nonconductive light shielding layer and color filters are obtd. by using such compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.04.2006

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90512

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|--------------------|
| G 0 2 B 5/20 | 1 0 1 | G 0 2 B 5/20 1 0 1 |
| C 0 8 K 5/56 | | C 0 8 K 5/56 |
| C 0 9 C 3/00 | | C 0 9 C 3/00 |
| C 0 9 D 5/00 | | C 0 9 D 5/00 N |
| G 0 2 B 5/00 | | G 0 2 B 5/00 B |

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

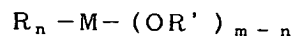
| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-263751 | (71) 出願人 | 000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996) 9月13日 | (72) 発明者 | 吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 瀬賀 俊介 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 伊藤 恭子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 勝広 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 非導電性遮光層用組成物、非導電性遮光層及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【課題】 長期にわたり安定で、遮光能力及び黒色度に優れ、且つ非導電性の遮光層を作製するのに適した非導電性遮光層用組成物、該組成物を用いて作製した非導電性遮光層及びカラーフィルターを提供すること。

【解決手段】 アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、添加剤、光重合性開始剤、顔料及び溶剤を主成分とする非導電性遮光層用組成物において、上記添加剤の少なくとも一部が、以下の構造を有することを特徴とする非導電性遮光層用組成物、該組成物を用いた非導電性遮光層及びカラーフィルター。



M: 遷移金属化合物元素

R: フェニル基及び/又は炭素数1～5のアルキル基

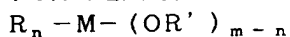
R': 炭素数1～5のアルキル基

m: 遷移金属化合物Mの価数

n: 1、2及び3

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、添加剤、光重合性開始剤、顔料及び溶剤を主成分とする非導電性遮光層用組成物において、上記添加剤の少なくとも一部が、以下の構造を有することを特徴とする非導電性遮光層用組成物。



M：遷移金属化合物元素

R：フェニル基及び／又は炭素数1～5のアルキル基

R'：炭素数1～5のアルキル基

m：遷移金属化合物Mの価数

n：1、2及び3

【請求項2】 添加剤の少なくとも一部が、上記顔料表面の少なくとも一部を被覆している請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項3】 顔料の粒子径が0.01～0.5μmである請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項4】 アルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部が、反応性二重結合基をバインダー1分子当たり平均で0.1～20個含み、且つ酸価が70～250mg KOH/gであるエポキシ樹脂である請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型ビニルエステルである請求項3に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項6】 アルカリ可溶性バインダーの分子量が、2,000～20,000である請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項7】 光重合性モノマーの少なくとも一部が3個以上の二重結合官能基を持つ多官能アクリレート及び／又は多官能メタアクリレートである請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項8】 光重合性モノマーの少なくとも一部が、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート又はその誘導体である請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項9】 添加剤として更に高分子量体添加剤を含む請求項1に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項10】 高分子量体添加剤の少なくとも一部が、疎水性の主鎖と親水性の側鎖とからなるグラフト共重合体である請求項9に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項11】 高分子量体添加剤の少なくとも一部が、親水性の主鎖と疎水性の側鎖とからなるグラフト共重合体である請求項9に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項12】 グラフト共重合体の疎水性主鎖の分子量が、5,000～30,000であり且つ親水性側鎖の分子量が、1,000～10,000である請求項10に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項13】 高分子量体添加剤の少なくとも一部が、疎水部と親水部とを併せ持つブロック共重合体である請求項9に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項14】 ブロック共重合体の分子量が、5,000～50,000である請求項13に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項15】 高分子量体添加剤が、反応性二重結合基を、高分子量体添加剤1分子当たり平均で0.1～20個含む請求項9に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項16】 高分子量体添加剤の酸価が、10～250mg KOH/gである請求項9に記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項17】 請求項1～16に記載の非導電性遮光層用組成物を基板上に塗布及び乾燥した後、少なくとも露光及び現像を含むパターン形成工程により形成されたことを特徴とする非導電性遮光層。

【請求項18】 透明基板上に、赤、緑及び青の画素、及びブラックマトリックスを設け、更に表面に透明電極層を設けたカラーフィルターにおいて、上記ブラックマトリックスが、請求項1～16に記載の非導電性遮光層用組成物から形成されていることを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、遮光能力が高く、且つ非導電性が要求される用途において有用な遮光層用組成物に関する。更に詳しくは、液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターにおける遮光層（ブラックマトリックス）の形成に有用な非導電性遮光層用組成物、非導電性遮光層、及びカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶表示装置に使用するカラーフィルターにおいて、表示画像のコントラストを高めるために、非画素領域にクロム、ニッケル、アルミニウム等の薄膜金属よりなる遮光層、又はカーボンブラックやチタンブラック等の顔料をバインダー樹脂中に分散してなる遮光層を設ける方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記したような従来の方法では、遮光層が導電性を持つために、該遮光層を透明電極間に用いる場合には、別途絶縁層を設けなければならないこと、遮光層によっては電極間の短絡を起こしやすいこと、及び導電性の遮光層を通して隣接する電極層間のクロストークが大きくなること等の問題点がある。

【0004】 上記の問題点を解決するために、本発明者らは、遮光能力及び黒色度に優れ、且つ非導電性の遮光層を作製するのに適した黒色顔料であるCuMn₂O₄及び該CuMn₂O₄の一部をFe、Co及び／又はNiで置換した複合酸化物微粒子を用いた非導電性遮光層用

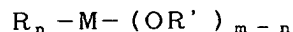
組成物を提案している（特許平8-95884号明細書）。

【0005】しかしながら、上記酸化物微粒子からなる顔料は表面に多数の極性基を有し、且つその表面積大きいため、顔料自身が凝集し易いと同時に、高分子量でアルカリ現像液に対して一度膨潤してから溶解するアルカリ可溶性バインダー等を強く吸着して凝集するために、層形成後の現像において本来溶解すべき領域の不溶化が起こり、遮光層の解像性の悪化や平滑性の低下を引き起こす。又、凝集した顔料粒子は液状組成物の保存安定性の低下や組成物本来の特性が発現しないために起こる現像工程中の基板密着性の低下を引き起こすという問題がある。更に、得られる遮光層はアルカリ可溶性、即ち吸湿性の有機成分を含むために、環境変化、特に湿度や温度変化に起因する膜特性の変化（水分吸収による膜膨潤、膜強度の劣化等）が認められるという問題がある。

【0006】従って本発明の目的は、上記組成物に用いる顔料表面の改質と同時に、環境変化に耐え得るように遮光層を補強する添加剤を該組成物に加え、更にアルカリ可溶性バインダーの骨格構造や分子量の調節を行うことで、長期にわたり安定で、遮光能力及び黒色度に優れ、且つ非導電性の遮光層を作製するのに適した非導電性遮光層用組成物、該組成物を用いて作製した非導電性遮光層及びカラーフィルターを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、添加剤、光重合性開始剤、顔料及び溶剤を主成分とする非導電性遮光層用組成物において、上記添加剤の少なくとも一部が、以下の構造を有することを特徴とする非導電性遮光層用組成物である。



M：遷移金属化合物元素

R：フェニル基及び／又は炭素数1～5のアルキル基

R'：炭素数1～5のアルキル基

m：遷移金属化合物Mの価数

n：1、2及び3

【0008】本発明においては、非導電性遮光層用組成物に特定の添加剤を添加して、顔料表面の改質と同時に、環境変化に耐え得るように遮光層を補強することができる。同時に、組成物中における顔料粒子の凝集とバインダーとの相互作用を少なくすることで、液状組成物の保存安定性を向上させ且つ組成物本来の特性が発現される。更にアルカリ可溶性バインダーの分子量を従来の組成物より低下させると同時に、その少なくとも一部を露光及び現像を含むパターン形成工程、特にアルカリ現像液に長時間曝された場合でも、基板との密着性を損なわない骨格構造を持つ樹脂、例えば、エポキシ樹脂とし、且つ光重合性モノマーの少なくとも一部を多官能性

アクリレート或多官能性メタアクリレート、特にジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、及びその誘導体を用いることで非導電性遮光層の解像性が向上すると同時に、実使用に耐え得る強度を持つ非導電性の遮光層を作製するのに適した組成物が提供される。

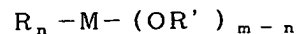
【0009】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明の非導電性遮光層用組成物において使用する顔料は、黒色で、且つ電気絶縁性に優れた金属酸化物微粒子であり、例えば、酸化鉄、酸化クロム、非導電性チタンブラック、Cu-Mn-Feよりなる複合金属酸化物、Cu-Fe-Znよりなる複合金属酸化物等から選択された少なくとも1種を含み、その粒子径は0.01～0.5μmであることが好ましい。粒子径が0.01μm未満の場合には、形成される遮光層の遮光性が充分でなく、一方、粒子径が0.5μmを越える場合には、形成された遮光層の膜面の平滑性が損なわれたり、パターン形成精度を大幅に低減させるために好ましくない。

【0010】本発明において好ましい黒色顔料は、CuMn₂O₄及び該CuMn₂O₄のMnの一部をFe、Co及び／又はNiで置換した複合酸化物微粒子であり、上記顔料は、非導電性で黒色度に優れ、且つ微粒子化が可能な顔料であってスピネル型の化合物であり、耐候性、耐熱性及び電氣的絶縁性に優れた顔料として知られている。特開平4-50119号公報によれば、Cu、Mn、Fe、Co及びNiの水溶性の金属塩にアルカリを添加して中和析出させ、その析出したスラリー中に過酸化水素等の酸化剤を加えることにより液相中で酸化を行った後、洗浄、乾燥、焼成及び粉碎して前記無機顔料が得られている。

【0011】この製造方法により、低い製造コストで高い比表面積を有する微細な顔料を得ることができる。更に、上記CuMn₂O₄の複合酸化物のMnの一部をFe、Co又はNiによって置換すると、より比表面積が大きく且つ微細な顔料が得られる。本発明で使用する顔料の好ましい組成としては、例えば、CuO、Fe₂O₃及びMn₂O₃からなる複合酸化物が挙げられる。その組成比としては、CuOが25～40重量%、Fe₂O₃が5～30重量%、及びMn₂O₃が40～60重量%の範囲のものが特に好ましい。

【0012】上記絶縁性の金属酸化物微粒子の表面には多数の極性基（OH基）が存在し、前記問題点を引き起こすが、本発明では下記の構造を有する添加剤を用いることで前記問題を解決することができる。



M：遷移金属化合物元素

R：フェニル基及び／又は炭素数1～5のアルキル基

R'：炭素数1～5のアルキル基

m：遷移金属化合物Mの価数

n: 1、2及び3

【0013】これら添加剤の少なくとも一部は、上記顔料粒子表面の極性基の少なくとも一部を被覆することができ、顔料粒子の凝集やバインダー等の他の成分が顔料表面に吸着されるのが妨げられるため、組成物が本来有する特性を損なうことなく、遮光層の形成、更には遮光層を含むカラーフィルター形成用の組成物として有用となる。又、上記構造を有する添加剤は、遮光層形成後にバインダー等の有機成分を補強するため、遮光層の環境に対する劣化を大幅に低減させることが可能となる。

【0014】上記添加剤のMは遷移金属化合物元素であり、好ましくはSi、Al、Ti、Zr等が用いられる。又、顔料表面の少なくとも一部を被覆し、顔料の凝集や他の組成物成分の顔料表面への吸収を妨げるためには上記添加剤のRがフェニル基及び/又は炭素数1～5のアルキル基であることが好ましい。Rの炭素数が6個を越える場合には、顔料が他の組成物成分と完全に分離され、再び凝集を引き起こすために好ましくない。前記一般式で表わされる化合物としてはシラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤があり、これらの中から前記微粒子顔料に適した化合物を選択して使用する。

【0015】シラン系カップリング剤としては、例えば、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0016】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-

ジアリルオキシメチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパロホスフェート)オキシアセートチタネート、ビス(ジオクチルパロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアリルチタネート、トリイソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0017】上記化合物の添加は、例えば、顔料の水系分散液中に、顔料に対して20重量%以下、好ましくは0.01～20重量%の範囲で行い、常温で適当な時間攪拌するか、或いは80℃以下の温度に加熱して適当な時間攪拌することが好ましい。上記カップリング剤の使用量が0.01重量%未満では、添加効果が不十分であり、一方、添加量が20重量%を超えると、組成物の成分同士の相溶性が極端に悪くなり、組成物の成分同士の凝集が生じるので好ましくはない。尚、上記化合物の添加は、上記の方法以外の方法でもよく、化合物の添加は組成物の調製の何れの段階でもよく、特に限定されない。

【0018】本発明の非導電性遮光層用組成物において使用するアルカリ可溶性バインダーとしては、顔料の分散性に寄与し、光重合性モノマーや光重合性開始剤との相性がよく、アルカリ現像液に対する溶解性、有機溶剤溶解性、露光及び現像を含むパターン形成工程中、特にアルカリ現像液や洗浄液に長時間曝された場合でも基板に対する密着性に優れ、且つ遮光層及びカラーフィルター部材としての強度、軟化温度等が適当であるものが好ましい。

【0019】好ましいアルカリ可溶性バインダーの1例としては、該バインダーの少なくとも一部が、エポキシ樹脂であって、該エポキシ樹脂の分子内に2個以上含まれるエポキシ基に、グリシジルメタクリレート等を付加して反応性二重結合基を導入した樹脂や、上記エポキシ樹脂に環状酸無水物を付加してカルボキシ基を導入して、エポキシ樹脂に重合開始能やアルカリ現象性を付与したエポキシ樹脂変性物が挙げられる。これらのエポキシ樹脂としては、特に基本骨格がビスフェノールAとエピクロヒドリンとの縮合反応物であるビスフェノールA型ビニルエステルが好ましく、これらのエポキシ樹脂変性物はアルカリに対する耐性や基板に対する密着性、更には形成される遮光層の膜強度の実現のうえで前記したような特性を満たすものとして好適である。

【0020】又、上記のようにアルカリ可溶性バインダ

一の少なくとも一部に反応性二重結合基を導入して重合性のバインダーとすることで、形成される遮光層の各種強度を向上させることができる。導入する反応性二重結合基は、バインダー1分子当たり平均で0.1~20個の範囲が好ましい。又、適度なアルカリ現像液耐性を付与するためには、その酸価が約70~250mg KOH/gの範囲であることが好ましい。酸価数がこの範囲を超える場合には、遮光層の露光・現像後においてパターン解像はされるものの、アルカリ現像液に対する耐性がなく、現像パターン面に小さなクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に起こることによって、最終的には基板面からレジスト剥れ(剥離)を引き起こす。又、酸価数がこの範囲未満の場合には、アルカリに対する溶解性が無くなり、遮光膜の未露光部でも現像液に対して溶解が起こらず、適切なパターン形成が行えない。

【0021】これらのアルカリ可溶性バインダーの分子量は、2,000~20,000の範囲が好ましい。2,000未満の場合ではバインダーとして十分に機能せず、一方、20,000を越える場合には複数の顔料粒子の凝集物を作りやすく、顔料粒子の凝集に起因する組成物の貯蔵安定性や、基板に対する密着性、パターン形成性や塗膜の平滑性の低下等を引き起こすために好ましくない。

【0022】アルカリ可溶性バインダーの含有量としては、液状組成物中の全固形分の5~80重量%の範囲とすることが好ましい。又、上記アルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部に用いられるエポキシ樹脂は、液中での顔料に対する分散安定化の効果も有している。以上の如きアルカリ可溶性バインダーの好ましい例としては、昭和高分子(株)製のビスフェノールA型エポキシアクリレート(商品名:VR-60、VR-90)、ダイセル・ユーシービー(株)製のビスフェノールA型エポキシアクリレート(商品名:EB600、EB3701)、新中村化学工業(株)製のジメタクリレート(商品名:NKエステル、BPE-100、BPE-200)、その他クレゾールノボラック型エポキシアクリレート、フェノールノボラック型エポキシアクリレート等が挙げられる。

【0023】本発明の組成物で使用される光重合性モノマーとしては、1分子中に3個以上の二重結合官能基を持つ多官能アクリレート或多官能メタアクリレートが好ましく用いられ、特に光重合性モノマーの少なくとも一部が、5個の二重結合基を持つジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートであることが好適である。ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが特に好ましい理由としては、官能基数が6以上の場合には、形成される遮光層自身が硬くなる反面、脆くなるために十分な膜強度が発現し得ず、又、4以下の場合には膜の硬化が不十分となり、この場合も強度が不十分とな

るものと考えられる。

【0024】本発明で使用される他の光重合性モノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応した後に(メタ)アクリレート化したもの、及びポリエステル(メタ)アクリレート類が挙げられ、モノマーの他にプレポリマー、即ち2量体や3量体も有効である。上記モノマーの含有量としては、非導電性遮光層用組成物中の全固形分の5~50重量%の範囲とすることが好ましい。

【0025】本発明を実施するうえで、前記アルカリ可溶性バインダーと上記光重合性モノマーとを組み合わせて好適な非導電性遮光層を形成することが可能ではあるが、アルカリ可溶性バインダーとして好適に用いられるエポキシ樹脂変性物は、本発明におけるアルカリ可溶性バインダーの好適な分子量範囲である2,000~20,000の範囲では、粘着性化合物であり、そのために形成される非導電性遮光層自体が粘着性を帯びる。このような非導電性遮光層用組成物を用いて遮光層やカラーフィルターを製造すると、製造中にゴミ等が遮光層の表面に付着しやすく、遮光層やカラーフィルターの欠陥を生じやすくなる。そこで本発明においては、アルカリ可溶性バインダーとして、エポキシ樹脂変性物を用いる場合には、上記組成物に更に高分子量体添加剤を加えて、形成される遮光層の粘着性を取り除くことが好ましい。

【0026】遮光層の粘着性を解消する高分子量体添加剤としては、現像性や解像性等の非導電性遮光層の特性を保持したまま、粘着性のみを取り除ける特性を有するものが好ましく、本発明においては、アルカリ可溶性バインダーとの相溶部(親水部)と不相溶部(疎水部)とを併せ持つグラフト共重合体及び/又はブロック共重合体を用いることで、非導電性遮光層中に不均質部(疎水部)を均一に分布させることができ、非導電性遮光層の特性を保持しながら、粘着性のみを取り除くことが可能である。

【0027】本発明における高分子量体添加剤の相溶部（親水部）とは、 $-OH$ 基や $-COOH$ 基等の親水性官能基を持つ高分子量体、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が、又、主鎖中に $-O-$ 結合を持つ高分子量体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられ、一方、高分子量体添加剤の非相溶部（疎水部）とは、骨格中に親水基を持たないポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリブテン等が挙げられ、これらが特に本発明においては好適である。

【0028】高分子量体添加剤の分子量は、グラフト共重合物の場合には、疎水部の分子量が5,000~30,000の範囲であり、且つ親水部の分子量が1,000~10,000の範囲にあることが好ましく、一方、ブロック共重合物の場合には、5,000~50,000の範囲にあることが好ましい。それぞれの分子量が、上記範囲未満の場合には、遮光層の粘着性の除去効果が殆どなく、一方、上記範囲を越える場合には、組成物中において顔料粒子の凝集を引き起こすために好ましくない。

【0029】本発明において、上記高分子量体添加剤は、反応性二重結合基やアルカリ溶解性の酸価を持ってもよい。導入する反応性二重結合基は、高分子量体添加剤1分子当たり平均で0.1~20個の範囲、及びアルカリ溶解性の酸価は10~250mg KOH/gの範囲であることが好ましい。これらの高分子量体添加剤は、その少なくとも一部が顔料粒子表面に吸着し、液状組成物中での顔料粒子の凝集を防ぐ所謂分散安定化剤としての効果をも併せ持っている。以上の如き高分子量体添加剤は、公知の種々の方法で合成可能であり、又、市場から容易に入手して使用することができ、1例としては、例えば、綜研化学（株）製の樹形ポリマー（商品名：L-20）が挙げられる。

【0030】本発明の非導電性遮光層用組成物に用いられる光重合性開始剤としては、例えば、チオキサントニン系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系及びパーオキシド系の化合物が挙げられ、その他、感度の向上等の必要性に応じて、アミン系やキノン系の光重合促進剤を併用することも有効である。上記光重合開始剤や光重合促進剤の含有量は、非導電性遮光層用組成物中の全固形分の0.5~40重量%の範囲とすることが好ましい。

【0031】本発明の非導電性遮光層用組成物において使用する溶剤としては、該組成物の塗布適性、ポリマーやモノマー及び光重合開始剤の溶解性、並びに顔料の分散性を考慮して、1種又は2種以上の溶剤を選択して用いることができ、上記溶剤は少なくとも1種の多価アルコール又はその誘導体を含むことが好ましい。特に、顔

料の分散性を考慮すると、多価アルコール又はその誘導体のうち、水100重量部に対して20重量部以上の溶解性を持つものが特に本発明に有効である。

【0032】溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、グリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、メトキシメトキシエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオール等が挙げられる。

【0033】本発明の非導電性遮光層用組成物は、以上の成分の他に、該組成物が塗布される基板との密着性を付与するために、上記組成物中にシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を添加することもできる。更に、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、分散剤、可塑剤、界面活性剤等を添加することもできる。

【0034】本発明の非導電性遮光層用組成物を、公知の方法で基板上に塗布及び乾燥させることにより、基板上に非導電性遮光層を形成することができる。塗布方法の具体例としては、例えば、スピンナー、ホワイラー、ローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、バーコーター、エクストルーダー等が挙げられ、塗布層を乾燥させることによって本発明の非導電性遮光層を基板上に設けることができる。

【0035】上記のようにして本発明の非導電性遮光層を形成した基板にパターンを露光する場合に、光源は非導電性遮光層の感光性に応じて選択され、例えば、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知のものが使用できる。又、パターン露光した非導電性遮光層を現像するための現像液としては、例えば、アルカリ水系現像剤が好適である。

【0036】本発明においていうアルカリ水系現像液とは、現像を水系で行うために、狭義には現像時に OH^- を放出する現像液である。このアルカリ水系現像液のpHは、最適には7.5~12までの領域であり、使用するアルカリ成分は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、更に有機アンモニウム系化

合物、例えば、水酸化テトラエチルアンモニウム、その他、硫化物、酸化物或いは弱酸の陰イオン（例えば、 F^- 、 CN^- 等）等により加水分解されたものが挙げられる。又、上記pH領域にある緩衝溶液を調整してアルカリ水系現像液として使用してもよい。

【0037】更に本発明では、公知の方法に従って、透明基板上に、赤、緑、及び青の画素、及びブラックマトリックスを設け、更に表面に透明電極層を設けたカラーフィルターにおいて、上記ブラックマトリックスを、前

記本発明の非導電性遮光層用組成物から形成したカラーフィルターを提供することができる。

【0038】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

(1) 黒色顔料分散液の調製

| | |
|--|--------|
| 非導電性黒色顔料：TMブラック#9550 | 23重量部 |
| (CuMn ₂ O ₄ のMnの一部をFeに置換した複合酸化物微粒子；大日精化工業(株)製) | |
| フェニルトリエトキシシラン | 0.2重量部 |
| 分散液：Disperbyk 111 | 1.8重量部 |
| (高分子分散剤；ビッケミー・ジャパン(株)製) | |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 75重量部 |

上記成分を混合しサンドミルにて十分に分散した。

【0039】

(2) 非導電性遮光層用組成物の調製

| | |
|------------------------------------|--------|
| (1)で作製した黒色顔料分散液 | 61重量部 |
| アルカリ可溶性バインダー：VR-60 | 2.8重量部 |
| (ビスフェノールA型エポキシアクリレート；昭和高分子(株)製) | |
| 光重合性モノマー：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート | 3.5重量部 |
| 高分子量体添加剤：L-20 | 0.7重量部 |
| (楕形ポリマー；綜研化学(株)製) | |
| 光重合性開始剤： | |
| 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)- | |
| ブタノン-1 | 1.6重量部 |
| 4,4-ジエチルチオキサントン | 0.3重量部 |
| 2,4-ジエチルチオキサントン | 0.1重量部 |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 30重量部 |

上記成分を十分に混合して本発明の非導電性遮光層用組成物を得た。

【0040】(3) 遮光層の作製

ガラス基板上に(2)で作製した非導電性遮光層用組成物をロールコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

(1) 黒色顔料分散液の調製

| | |
|--|--------|
| 非導電性黒色顔料：TMブラック#9550 | 23重量部 |
| (CuMn ₂ O ₄ のMnの一部をFeに置換した複合酸化物微粒子；大日精化工業(株)製) | |
| メチルトリエトキシシラン | 0.2重量部 |
| 分散液：Disperbyk 111 | 1.8重量部 |
| (高分子分散剤；ビッケミー・ジャパン(株)製) | |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 75重量部 |

上記成分を混合し、サンドミルにて十分に分散した。

(2) 非導電性遮光層用組成物の調製

実施例1と同様の調製条件で非導電性遮光層用組成物を得た。

(4) 露光及び現像

上記遮光層に対して、窒素気流下、超高压水銀灯で遮光層パターンを露光した後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。

【0041】実施例2

【0042】(3) 遮光層の作製

ガラス基板上に(2)で作製した非導電性遮光層用組成物をロールコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

(4) 露光及び現像

上記遮光層に対して、窒素気流下、超高压水銀灯で遮光層パターンを露光した後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。

【0043】実施例3

(1) 黒色顔料分散液の調製

| | |
|-------------------------------|--------|
| 非導電性黒色顔料：SICOCER F Black 2912 | 23重量部 |
| (Cu-Fe-Zn系複合酸化物微粒子；BASF社製) | |
| フェニルトリエトキシシラン | 0.2重量部 |
| 分散剤：Disperbyk 111 | 1.8重量部 |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 75重量部 |

上記成分を混合し、サンドミルにて充分に分散した。

上記遮光層に対して、窒素気流下、超高压水銀灯で遮光層パターンを露光した後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。

(2) 非導電性遮光層用組成物の調製

実施例1と同様の調製条件で非導電性遮光層用組成物を得た。

【0045】比較例1

【0044】(3) 遮光層の作製

ガラス基板上に(2)で作製した非導電性遮光層用組成物をロールコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

非導電性黒色顔料TMブラック#9550を用いた黒色顔料分散液の調製時にフェニルトリエトキシシランを添加せずに非導電性遮光層用組成物を調製し、遮光層を作製して露光、現像を行った。

(4) 露光、及び現像

【0046】比較例2

(1) 黒色顔料分散液の調製

| | |
|--|--------|
| 非導電性黒色顔料：TMブラック#9550 | 23重量部 |
| (CuMn ₂ O ₄ のMnの一部をFeに置換した複合酸化物微粒子；大日精化工業(株)製) | |
| フェニルトリエトキシシラン | 0.3重量部 |
| 分散剤：Disperbyk 111 | 1.8重量部 |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 75重量部 |

上記成分を混合し、サンドミルにて充分に分散した。

【0047】

(2) 非導電性遮光層用組成物の調製

| | |
|--|--------|
| (1)で作製した黒色顔料分散液 | 61重量部 |
| ベンジルメタクリレート・スチレン・メタクリル酸共重合物 (重量比1/1/1、分子量約30,000) | 3重量部 |
| 光重合性モノマー：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート | 4重量部 |
| 光重合性開始剤： | |
| 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)- ブタノン-1 | 1.6重量部 |
| 4,4-ジエチルチオキサントン | 0.3重量部 |
| 2,4-ジエチルチオキサントン | 0.1重量部 |
| エチレングリコールモノブチルエーテル | 30重量部 |

上記成分を充分に混合して本発明の非導電性遮光層用組成物を得た。

や粒度分布に変化が認められなかったが、比較例1及び2は3日後に沈殿物が認められ、7日後に溶液全体が流動性を失った。

【0048】(3) 遮光層の作製

ガラス基板上に(2)で作製した非導電性遮光層用組成物をロールコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

遮光層の平滑性

実施例1乃至3の組成物溶液からの遮光層は完全に平滑であったが、比較例1及び2からの遮光層は膜中に数μmの凝集物を確認した。

(4) 露光、及び現像

【0050】現像、洗浄中の基板密着性

上記遮光層に対して、窒素気流下、超高压水銀灯で遮光層パターンを露光した後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で現像した。以上の非導電性遮光層用組成物の特性比較結果を以下に示す。

比較例1及び2の遮光層は現像、洗浄中にその殆どが剥れてしまったが、実施例1乃至3の遮光層は現像、洗浄中の剥れや欠落は認められなかった。

【0049】非導電性遮光層用組成物溶液の経時変化

実施例1乃至3の組成物溶液は1ヶ月以上にわたり粘度

遮光層の耐熱性

遮光層を250℃で1時間加熱したところ、比較例1で

15重量%、比較例2では13重量%の重量減少があるのに対し、実施例1乃至3の遮光層の重量減少は3重量%未満であった。。

遮光層の耐湿性

遮光層を60℃、湿度90%の環境下に24時間放置したところ、比較例1及び2の遮光層は20重量%の水分を吸収し、膜全体が膨潤したのに対し、実施例1乃至3の水分吸収は3重量%以下で、膜形状の変化は認められ

なかった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、長期にわたり安定で、且つ遮光能力が高く、アルカリ現像液に長時間さらされた場合でも基板密着性に優れ、パターン形成性に優れると同時に、熱や湿度等の環境変化に影響を受けない、実用性に優れる非導電性遮光層を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年11月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】 グラフト共重合物の疎水性部の分子量が、5,000～30,000であり且つ親水性部の分子量が、1,000～10,000である請求項10又は11に記載の非導電性遮光層用組成物。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/004

識別記号

505

FI

G03F 7/004

505